

## 公開特許公報

昭52—154833

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 04 B 7/04

識別記号

⑫日本分類  
22(3) A 1庁内整理番号  
7451—41

⑬公開 昭和52年(1977)12月22日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 5 頁)

## ⑭耐硫酸塩性ポルトランドセメントの製造方法

号

⑮特 願 昭51—70419

⑯出 願 昭51(1976)6月17日

⑰発 明 者 須藤儀一

秩父市道生町16番地 5

同 田中光男

秩父市下宮地町17番地 C—232

⑱発 明 者 沢田正志

秩父市下宮地町17番地 1—417  
号

⑲出 願 人 秩父セメント株式会社

東京都千代田区丸の内一丁目 4  
番 6 号 日本工業倶楽部内

⑳代 理 人 弁理士 服部修一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

耐硫酸塩性ポルトランドセメントの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

HM 200～220、SM 2.3～3.0、IM

1.0～2.0の範囲において螢石をCaF<sub>2</sub>として0.5～2%、せつこうをCaSO<sub>4</sub>として3～8%そ  
クリンカー換算でれそれぞれ添加して粉碎調合した原料を1300℃以  
上で焼成したのち、クリンカー単味あるいはせつ  
こうを添加して粉碎することを特徴とする耐硫酸  
塩性ポルトランドセメントを製造する方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は硫酸塩による浸食が懸念される環境の  
もとで十分、施工することができる優れた耐硫酸  
塩性セメントを提供するものである。

周知のように、既に多くの耐硫酸塩性セメント  
が発明され、各方面において実用に供されている  
が、近年の省エネルギー、省資源的志向に立脚し  
た耐硫酸性セメントの製造方法に關したものは少  
ない。

本発明は特に発電所の排煙脱硫によつて近年富  
に過剰在庫の度を加えてきた排脱せつこうおよび  
リン酸肥料製造プロセスで副産される螢石を原料  
として、それらの活用を図るとともに、低温で焼  
成することによつて省重油の面からも安価な耐硫  
酸塩性セメントを得ることを目的としてなされた  
ものである。

従来の耐硫酸塩性セメントの製造技術は、種々  
の優れた点から3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の少ないクリンカ  
ーを焼成する方法が主流を占め、いずれも原料中  
のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>成分をある量的限度内に押えることによ  
つて生ずる焼きにくさ改善するために次の方法が  
採用されてきた。

即ち、その一つは高石灰高酸化鉄型ポルトラン  
ドセメントとすることである。これは高酸化鉄型  
として易焼性を改善する方法であるが反面焼成温  
度域が狭く、キルン内コーチングが成長し易いた  
めに一般にはキルンの連続操作が困難である。ま  
た高石灰型のために水和時に多量のCa(OH)<sub>2</sub>を  
生じ、化学的抵抗性を減ずると共に3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

が少ないために初期凝結硬化が遅いという欠点がある。

また低石灰型ポルトランドセメント（ASTM-V型）とする方法がある。これはCaO分を低めとして易焼性の向上を図つたものである。この方法は製造は容易であるが、低石灰、低 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のために初期強度の発現性が低く、硬化体の物理的抵抗性がやゝ劣るという欠点がある。

上記2方法の他に種々のフラックスあるいはミネライザーを使用することによつて焼成上の問題点あるいはセメントの初期強度を改善する方法等がある。

しかし、これらの焼成温度はいずれも $\text{Al}_2\text{O}_3$ 分を鉄率（IM）即ち $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 < 0.9$ となるように、また初期強度を確保するためCaO分をある程度高めとしているが、一般的に普通セメントより若干低めとなつてゐる。

本発明は普通セメント並みの諸率調合においてさらに低温で焼成を可能とするばかりでなく、初期強度を普通セメント以上のものを提供しようと

3

すれば55年度在庫予測量は900万屯とも云われ、将来非常に安価な原料となることは疑うべくもない。そこで本発明はこれらセッコウ資源の活用を背景として、また前記の $\text{CaF}_2$ 過剰添加焼成による無カルシウム・アルミネート相セメントの初期強度増進と易焼性の向上を目的として螢石とセッコウの組合せ添加焼成を行ない、耐硫酸塩性に富み、かつ初期強度の優るセメントを得ようとするものである。

そして本発明によればセメントの焼成温度が同用途ポルトランドセメントの一般的焼成温度

$1400^\circ\text{C}$ 内外に対し、 $1350^\circ\text{C}$ 内外で可能となるため、省重油の面からもその工業的意義はまことに大きいものである。

以下本発明の実施例について説明すれば次の通りである。

本実施例に供した調合原料はHM210、SM27、IM1.7の普通ポルトランドセメント用成分のものである。添加 $\text{CaF}_2$ は品位約56%のリン酸肥料工業副産螢石、 $\text{CaSO}_4$ としては品位約

5

するものである。

即ち本発明は $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 1.0$ の普通セメント原料を調合する際に螢石を $\text{CaF}_2$ として0.5~2%、セッコウを $\text{CaSO}_4$ として3~8%  
（クリンカー換算）  
添加して焼成したクリンカーを、単味あるいはセッコウを添加して粉砕するようにしたものである。

本発明におけるフッ素成分の役割は、従来法における少量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ に依存した焼成上の問題点を改善するためのフラックス、あるいはミネライザーとしての効果作用を期待するばかりでなく、むしろ、 $1300^\circ\text{C}$ 以上において、ポルトランドセメントクリンカーのような多成分系クリンカー中の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 等のカルシウムアルミネート相を不安定化する作用によつて無カルシウム・アルミネート相クリンカーを得ることを目的としたものである。

一方、大気汚染物質の1つである $\text{SO}_x$ 対策として、発電所は着々と排煙脱硫装置を設備しつつあり、該脱硫方式もセッコウ回収が主体のため、近年富にセッコウ在庫量は増大し、このまま推移

4

100% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の排脱セッコウを使用して第1表のクリンカー焼成、粉砕条件で得たセメントについて、JISモルタル物理試験と $\text{MgSO}_4$ 溶液（5% $\text{SO}_4^{--}$ ）浸漬におけるJISモルタル強さ試験を行い、その結果はそれぞれ第2表と第3表に掲げる通りである。なお $\text{MgSO}_4$ 溶液への浸漬は7日間の水中養生後の供試体を用いて行ない、 $\text{MgSO}_4$ 溶液は1カ月毎に交換した。

第 1 表

項目 試料 No	クリンカー焼成（電気炉）			セメント粉砕（試験シ）	
	添加量（%） $\text{CaF}_2$	添加量（%） $\text{CaSO}_4$	焼成温度 [ $^\circ\text{C}$ ]	焼成時間 [分]	2水セッコウ 添加量（%） ブレン仕表面 積（ $\text{cm}^2$ ）
1	0	0	1450	40	2.5
2	0	0	1350		1.0
3	0	3	1350		
4	0	6	1350		
5	1.7	0	1350		
6	1.7	3	1350		
7	1.7	6	1350		3150

6

第 2 表

項目 試料 No	f・CaO 〔%〕	SO <sub>3</sub> 〔%〕	ブレン 比表面積 〔cm <sup>2</sup> /g〕	圧縮強さ〔kg/cm <sup>2</sup> 〕			凝結時間(時・分)	
				3月	7日	28日	始発	終結
1	1.2	1.3	3170	120	236	369	2-40	4-24
2	2.5	0.8	3120	30	80	211	1-20	7-52
3	2.3	2.6	3150	188	250	426	2-10	3-14
4	1.6	4.0	3160	191	283	477	3-02	4-21
5	0.4	0.7	3120	102	193	325	4-50	9-50
6	0.1	2.5	3130	205	271	398	4-05	6-12
7	0.1	3.9	3150	198	256	415	3-43	5-13

第 3 表

項目 試料 No	f・CaO 〔%〕	SO <sub>3</sub> 〔%〕	ブレン 比表面積 〔cm <sup>2</sup> /g〕	圧縮強さ〔kg/cm <sup>2</sup> 〕				
				1ヵ月	3ヵ月	6ヵ月	9ヵ月	1年
普通セメント	0.7	1.6	3150	390	441	381	265	167
4	1.6	4.0	3160	480	481	433	353	256
5	0.4	0.7	3120	333	363	362	307	198
6	0.1	2.5	3130	407	423	428	369	315
7	0.1	3.9	3150	438	442	460	449	438

7

変化を示すと第1図に示す通りである。

CaF<sub>2</sub> の添加増に伴なりカルシウム・アルミネート相の不安定化による余剰 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分は一部フェライト相中に入ることによつてその量的増加をもたらし、残りはガラス相中に入ると考えられる。

カルシウム・アルミネート相は CaF<sub>2</sub> 1.5% 以上添加、1300°C 以上焼成のクリンカーには X 線的に検出できない。一方 CaF<sub>2</sub> 0.5% 以上の過剰添加はカルシウム・シリケート相にも大きな影響をおよぼし、セメント強度発現性に対して負効果をもたらす事実が知られている。したがつて強度増進剤を組合せ使用する必要がある。

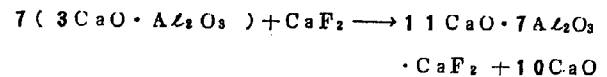
本発明では該物質としてせつこうの組合せ添加焼成を行ない強度発現性ならびに耐硫酸塩性の優れたポルトランドセメントを提供したものである。

このようにせつこうを添加焼成することによつてセメントの強度発現性が增大することは公知の事実であるが、その過剰添加で 3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の不安定化を招く一方、膨張性セメント素材の1つであるカルシウム・サルホアルミネート 3CaO・

9

早強セメントクリンカー等の焼成において、フラックスあるいはミネライザーとして最も一般的な螢石は、易焼性の向上ばかりでなく、過剰添加した場合、焼成クリンカーの、特に間けき質相組成にも大きな影響をおよぼすことが見出された。

また間けき質相の1つであり、耐硫酸塩性セメントにその含有量が制限される 3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はフッ素の存在下において、約 1300°C 以下で安定ではなく 12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> フッ素固溶体のエンドメンバーである 11CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CaF<sub>2</sub> へ移行することが知られている。すなわち



しかし約 1350°C 以上になると、CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub> 系では上記反応式において 3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を安定化する方へ移行するが、CaF<sub>2</sub> を過剰添加した普通ポルトランドセメントの多成分系では 3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の安定領域を有しない。

本発明はこの事実を応用したものである。

CaF<sub>2</sub> 添加焼成クリンカーの主要鉱物相の量的

8

3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CaSO<sub>4</sub> の生成をもたらすこともよく知られている。

しかしながら無 3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> セメントを得るためには残存 SO<sub>3</sub> が約 5% 以上となるように極めて多量のせつこう添加を必要とし、これがキルン運転上の支障となりやすいことなどを考え、せつこうで無 3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を図ることは好ましくない。

本実施例における試料 No. 4 クリンカー (CaSO<sub>4</sub> 6% 添加) では 3CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をある程度残すものであるが、試料 No. 5~7 では X 線的に確認できないものである。これらはまた 12CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいは 11CaO・7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・CaF<sub>2</sub> 等のカルシウム・アルミネート相カルシウム・サルホアルミネートおよび残存 CaSO<sub>4</sub> を含まない。

螢石とせつこうの添加焼成は第2図のように遊離石灰の結合促進効果が極めて大きく、水和時に生ずる Ca(OH)<sub>2</sub> を減らすことにもなり、耐硫酸塩性に対し正効果となつている。

次に本発明の効果を要約して列挙すれば下記の

10

通りである。

- (1) 従来の耐硫酸塩性セメントのように  $Al_2O_3$  分を例えば鉄率  $IM < 0.9$  に限定することなく、螢石とせつこうを添加することによつて普通ポルトランドセメント用原料を、そのまま使用することができる。
- (2) 焼成温度は  $1350^{\circ}C$  内外と低く、省重油における工業的貢献度は大きい。
- (3) 近年発電所等の脱硫設備から排出され、急激に在庫量を増してきた排煙脱硫せつこう、およびリン酸肥料製造工業副産螢石等が使用できるので、資源の有効利用価値は極めて大きい。
- (4) 初期強度発現性が大きい。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は  $CaF_2$  添加焼成クリンカーの主要鉱物相の量的変化を示す図、第2図は本発明実施例における  $CaSO_4$  添加量対遊離石灰のグラフである。

特許出願人 秩父セメント株式会社  
同 代理人 服 部 修



11

#### 手続補正書 (自発)

昭和51年7月19日

特許庁長官 片 山 石 郎 殿

#### 1. 事件の表示

昭和51年特許願第70419号

#### 2. 発明の名称

耐硫酸塩性ポルトランドセメントの製造方法

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目4番6号

氏 名 日本工業倶楽部内

秩父セメント株式会社

#### 4. 代理人

住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号

氏 名 童宝ビル内

(6279) 弁理士 服 部 修

電 話 (501) 4 6 2 6



#### 5. 補正命令の日付

自 発

#### 6. 補正により増加する発明の数

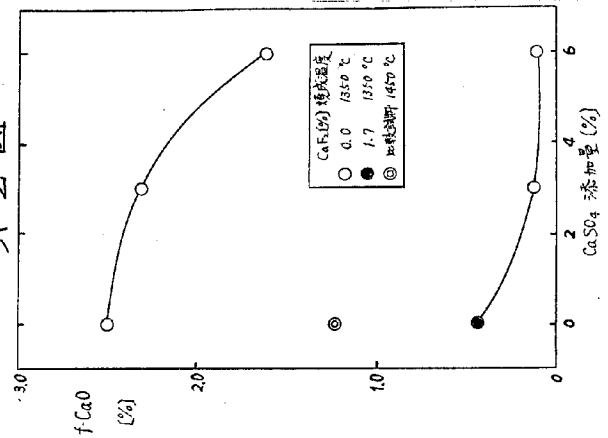
#### 7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄及び図面

#### 8. 補正の内容

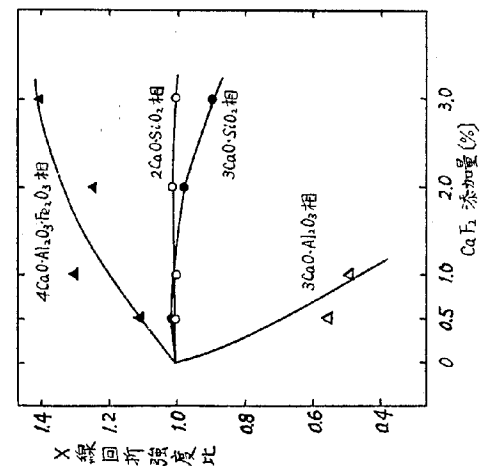
- (1) 明細書第2頁第12行の「焼きにくさ改修」を「焼きにくさを改善」と訂正する。
- (2) 図面を別紙の通り訂正する。



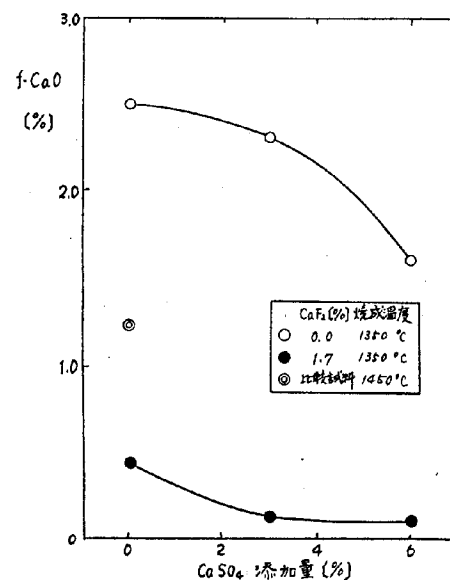
第2図



第1図



第2図



手 続 補 正 書 (自 発)

特 開 昭 52-154833(5)

昭 和 51 年 8 月 12 日

特 許 庁 長 官 片 山 石 郎 殿

1. 事 件 の 表 示

昭 和 51 年 特 許 願 第 70419 号

2. 発 明 の 名 称

耐硫酸塩性ポルトランドセメントの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目4番6号

氏 名 日本工業倶楽部内  
秋父セメント株式会社

代表者 大 友 植 夫

4. 代 理 人

住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号

氏 名 竜宝ビル内

(6279) 弁 理 士 服 部 修

電 話 (501) 4 6 2 6

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正により増加する発明の数

0

7. 補 正 の 対 象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補 正 の 内 容

(1)明細書第1頁第19行の「酸性」を「酸塩性」と訂正する。

(2)同第2頁第17行の「コーチンゲ」を「コーチン」訂正する。